


KATA 184
7/31/03
KATSUTA et al.

(19)  **Europäisches Patentamt**
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 110 987 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
27.06.2001 Patentblatt 2001/26

(51) Int Cl.7: **C08G 18/80, C08G 18/08,
C08G 18/42, C09D 175/04**

(21) Anmeldenummer: **00127740.9**

(22) Anmeldetag: **19.12.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:
• Dworak, Gert, Dr.
8010 Graz (AT)
• Staritzbichler, Werner, Dr.
8046 Graz (AT)

(30) Priorität: **23.12.1999 AT 217299**

(74) Vertreter: **Zounek, Nikolai, Dipl.-Ing. et al**
Patentanwaltskanzlei Zounek,
Industriepark Kalle Albert,
Rheingaustrasse 190-196
65203 Wiesbaden (DE)

(71) Anmelder: **Solutia Austria GmbH**
8402 Werndorf (AT)

(54) **Wässriges Überzugsmittel**

(57) Beschichtungsmittel insbesondere zur Herstellung von Automobilfüllern, enthaltend ein Kondensationsprodukt **A** aus einem Carboxylgruppen aufweisenden Harz **A1** und einem Hydroxylgruppen aufweisen-

den Harz **A2**, und einen erst bei erhöhter Temperatur von mindestens 80 °C wirksam werdenden Härter **C**, der eine Mischung eines wasserunlöslichen blockierten Isocyanats **C1** und eines hydrophil modifizierten Isocyanats **C2** enthält.

EP 1 110 987 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein wäßriges Überzugsmittel, das vor allem zur Herstellung von Beschichtungen auf Automobilteilen geeignet ist. Die so beschichteten Teile, insbesondere solche, bei denen das hier beschriebene Überzugsmittel als Füllerschicht eingesetzt wird, zeichnen sich durch hohe Steinschlagfestigkeit aus.

[0002] In der DE-A 39 18 510 werden konventionelle Einbrennfüller (auf Basis von in organischen Lösungsmitteln gelösten) Polyestern und blockierten Isocyanaten beschrieben. Es bestand das Bedürfnis, gleichwertige Beschichtungen mit wäßrigen Systemen zu realisieren.

[0003] In der EP-A 0 249 727 werden wäßrige Füller-Beschichtungsmittel auf Basis von Phosphorsäure-modifizierten Epoxidharzen, wasserverdünnbaren Polyestern wie aus der AT-B 328 587 bekannt, und wasserverdünnbaren Melaminharzen beschrieben. Die DE-A 40 00 748 betrifft wäßrige Füller-Beschichtungsmittel aus wasserverdünnbaren Hydroxylgruppen-haltigen Polyurethanharzen, die gegebenenfalls noch andere Bindemittel zugemischt enthalten können, und wäßrigen Aminharzen als Härter. Mischungen aus wasserverdünnbaren Polyurethanharzen, wasserverdünnbaren, mit Epoxidharz modifizierten Polyestern und gegebenenfalls wasserverdünnbaren Aminoplastharzen sind aus der DE-A 38 13 866 bekannt. Andere wäßrige Füller-Beschichtungsmittel auf Basis von Carboxylgruppen-haltigen Polyestern oder Acrylcopolymerisaten und wasserlöslichen blockierten Isocyanat-Präpolymeren, gegebenenfalls in Kombination mit wasserverdünnbaren Aminharzen werden in der DE-A 38 05 629 beschrieben. In der EP 0 594 685 wird die Verwendung von Kondensationsprodukten von Carboxylgruppen-haltigen Polyurethanharzen und Hydroxylgruppen-haltigen, gegebenenfalls urethanmodifizierten Polyesterharzen gemeinsam mit wasserunlöslichen blockierten Isocyanaten zur Herstellung von Einbrennlacken beschrieben. Eine Verbesserung dieser Formulierung mit geringerer Empfindlichkeit gegen das sog. Überbrennen ist aus der EP-A 0 548 873 bekannt, wobei die Verbesserung durch Zusatz eines wasserlöslichen Aminharzes als Vernetzer erreicht wird.

[0004] Alle diese bekannten Systeme sind vor allem bei Glanz und Steinschlagfestigkeit (insbesondere bei tiefen Temperaturen) noch verbesserungsbedürftig.

[0005] Es wurde nun gefunden, daß durch Verwendung einer Kombination von wasserunlöslichen blockierten Isocyanaten und wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren (im Folgenden gemeinsam als "hydrophil" oder "hydrophilisiert" bezeichnet) blockierten Isocyanaten gemeinsam mit Kondensationsprodukten von Hydroxylgruppen-haltigen und Carboxylgruppen-haltigen Harzen Beschichtungsmittel zugänglich werden, die gegenüber den bekannten Systemen nach dem Einbrennen besseren Glanz und verbesserte Steinschlagfestigkeit auch bei niedrigen Temperaturen aufweisen.

[0006] Gegenstand der Erfindung ist daher ein wäßriges Beschichtungsmittel, enthaltend

- ein Kondensationsprodukt **A** aus einem Carboxylgruppen aufweisenden Harz **A1** und einem Hydroxylgruppen aufweisenden Harz **A2**, wobei bevorzugt **A1** eine Säurezahl von 100 bis 230 mg/g, insbesondere von 120 bis 160 mg/g, und **A2** bevorzugt eine Hydroxylzahl von 50 bis 500 mg/g, insbesondere von 60 bis 350 mg/g, aufweist,
- einem erst bei erhöhter Temperatur von mindestens 80 °C wirksam werdenden Härter **C**, der ein wasserunlösliches blockiertes Isocyanat **C1** und ein hydrophiles blockiertes Isocyanat **C2** enthält, wobei mindestens 20 % der Masse des Härters **C** wasserunlöslich sein müssen.

[0007] Als wasserunlöslich werden solche blockierten Isocyanate bezeichnet, von denen nach Erreichen des Gleichgewichts bei 20 °C mit einer Menge an Wasser, deren Masse das zehnfache von der des blockierten Isocyanats beträgt, weniger als 5 % der eingesetzten Masse des blockierten Isocyanats in der wäßrigen Phase gelöst sind. Als wasserlöslich oder wasserdispergierbar werden solche blockierten Isocyanate bezeichnet, von denen nach Erreichen des Gleichgewichts mit einer Menge an Wasser, deren Masse das zehnfache von der des blockierten Isocyanats beträgt, weniger als 5 % der eingesetzten Masse des blockierten Isocyanats nicht in der wäßrigen Phase gelöst oder dispergiert sind.

[0008] Die Säurezahl ist gemäß DIN 53 402 definiert als der Quotient derjenigen Masse m_{KOH} an Kaliumhydroxid, die erforderlich ist, um eine zu untersuchende Probe zu neutralisieren, und der Masse m_{B} dieser Probe (Masse des Feststoffes in der Probe bei Lösungen oder Dispersionen); ihre übliche Einheit ist "mg/g". Die Hydroxylzahl ist gemäß DIN 53 240 definiert als der Quotient derjenigen Masse m_{KOH} an Kaliumhydroxid, die genausoviel Hydroxylgruppen aufweist wie eine zu untersuchende Probe, und der Masse m_{B} dieser Probe (Masse des Feststoffes in der Probe bei Lösungen oder Dispersionen); ihre übliche Einheit ist "mg/g".

[0009] Die früher so bezeichnete "Grenzviskositätszahl", nach DIN 1342, Teil 2.4, "Staudinger-Index" J_g genannt, ist der Grenzwert der Staudinger-Funktion J_v bei abnehmender Konzentration und Schubspannung, wobei J_v die auf die Massenkonzentration $\beta_B' = m_B / V$ des gelösten Stoffes B (mit der Masse m_B des Stoffes im Volumen V der Lösung) bezogene relative Viskositätsänderung ist, also $J_v = (\eta_r - 1) / \beta_B$. Dabei bedeutet $\eta_r - 1$ die relative Viskositätsänderung, gemäß $\eta_r - 1 = (\eta - \eta_s) / \eta_s$. Die relative Viskosität η_r ist der Quotient aus der Viskosität η der untersuchten Lösung und der Viskosität η_s des reinen Lösungsmittels. (Die physikalische Bedeutung des Staudinger-Index ist die eines

säuren oder Fettsäuregemische **A141**, wobei die letzteren durch Verseifen von Fetten in technischen Mengen zugänglich sind. Die geeigneten Fettsäuren weisen mindestens eine olefinische Doppelbindung im Molekül auf, beispielsweise Ölsäure, Linol- und Linolensäure, Ricinolsäure und Elaidinsäure sowie die genannten technischen Gemische solcher Säuren aufgezählt.

[0017] Weitere geeignete Harze **A15** sind die durch Copolymerisation von olefinisch ungesättigten Carbonsäuren **A151** und anderen Vinyl- oder Acryl-Monomeren **A152** zugänglichen sauren Acrylatharze. Die Carbonsäuren sind die bereits unter **A132** genannten, ebenso noch Vinylessigsäure sowie Croton- und Isocrotonsäure und die Halbestere von olefinisch ungesättigten Dicarbonsäuren wie z. B. Monomethylmaleinat und -fumarat. Geeignete Monomere **A152** sind die Alkylester von Acryl- und Methacrylsäure mit bevorzugt 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, (Meth)Acrylnitril, Hydroxyalkyl(meth)acrylate mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, Styrol, Vinyltoluol, sowie Vinylester von aliphatischen linearen und verzweigten Carbonsäuren mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, insbesondere Vinylacetat und der Vinylester eines Gemisches von verzweigten aliphatischen Carbonsäuren mit im Mittel 9 bis 11 Kohlenstoffatomen. Vorteilhaft ist auch die Copolymerisation der unter **A151** und **A152** genannten Monomeren in Gegenwart von solchen Verbindungen **A153**, die mit den ungesättigten Carbonsäuren unter Addition und Bildung einer Carboxyl- oder Hydroxyl-funktionellen copolymerisierbaren Verbindung reagieren. Derartige Verbindungen sind beispielsweise Lactone **A1531**, die mit den Carbonsäuren **A151** unter Ringöffnung zu einer Carboxyl-funktionellen ungesättigten Verbindung reagieren, und Epoxide **A1532**, insbesondere Glycidylester von in α -Stellung verzweigten gesättigten aliphatischen Säuren mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie der Neodecansäure oder der Neopentansäure, die unter Addition mit der Säure **A151** zu einer copolymerisierbaren Verbindung mit einer Hydroxylgruppe reagieren. Dabei sind die Stoffmengen der eingesetzten Verbindungen so zu bemessen, daß die geforderte Säurezahl erreicht wird. Legt man diese Verbindung **A153** vor und führt die Polymerisation so durch, daß diese Verbindung als (alleiniges) Lösungsmittel verwendet wird, so erhält man lösungsmittelfreie Acrylatharze.

[0018] Als Hydroxylgruppen-haltige Harze **A2** sind insbesondere Polyester **A21**, Acrylatharze **A22**, Polyurethanharze **A23** sowie Epoxidharze **A24** geeignet. Die Hydroxylzahl der Harze **A2** beträgt im allgemeinen ca. 50 bis 500 mg/g, vorzugsweise ca. 60 bis 350 mg/g, und besonders bevorzugt 70 bis 300 mg/g. Ihr Staudinger-Index, gemessen bei 20 °C in Dimethylformamid als Lösungsmittel, beträgt bevorzugt 8 bis 13 cm³/g, insbesondere 9,5 bis 12 cm³/g.

[0019] Die Polyester **A21** werden wie die Komponente **A11** durch Polykondensation hergestellt; lediglich ist hier Art und Menge der Edukte so zu wählen, daß ein Überschuß an Hydroxylgruppen gegenüber den Säuregruppen besteht, wobei das Kondensationsprodukt die oben angegebene Hydroxylzahl aufweisen muß. Dies kann erreicht werden, indem mehrwertige Alkohole mit im Mittel mindestens zwei, bevorzugt mindestens 2,1 Hydroxylgruppen pro Molekül, mit Dicarbonsäuren oder einem Gemisch von Poly- und Monocarbonsäuren mit im Mittel maximal zwei, bevorzugt 1,5 bis 1,95 Säuregruppen pro Molekül eingesetzt werden. Eine andere Möglichkeit ist, eine entsprechenden Überschuß an Hydroxylkomponenten (Polyolen) **A211** gegenüber den Säuren **A212** einzusetzen. Die Polyole **A211** und die mehrfunktionellen Säuren **A212**, die in der Polykondensationsreaktion zu den Hydroxylgruppen-haltigen Polyestern **A21** umgesetzt werden, werden aus den gleichen Gruppen wie die Polyole **A111** und die Säuren **A112** ausgewählt. Es ist hier ebenso möglich, einen Teil der Polyole und Säuren durch Hydroxysäuren entsprechend **A113** zu ersetzen. Es wird dabei angestrebt, daß die Säurezahl der Komponente **A2** nicht über 20 mg/g, bevorzugt unter 18 mg/g, liegt. Die Säurezahl läßt sich beispielsweise dadurch herabsetzen, daß der fertig kondensierte Polyester **A21** mit einer geringen Menge einwertiger aliphatischer Alkohole **A114** unter Veresterungsbedingungen nachreagiert wird. Dabei ist die Menge an Alkoholen **A114** so zu bemessen, daß zwar die Säurezahl unter den Grenzwert abgesenkt wird, jedoch der Staudinger-Index nicht über die genannte untere Grenze absinkt. Geeignete aliphatische Alkohole sind beispielsweise n-Hexanol, 2-Äthylhexanol, Isodecylalkohol und Tridecylalkohol.

[0020] Die Hydroxylgruppen-haltigen Acrylatharze **A22** sind zugänglich durch üblicherweise radikalisch initiierte Copolymerisation von Hydroxylgruppen-haltigen Acrylmonomeren **A221** mit anderen Vinyl- oder Acrylmonomeren **A222** ohne solche Funktionalität. Beispiele für die Monomeren **A221** sind Ester der Acryl- und Methacrylsäure mit aliphatischen Polyolen, insbesondere Diolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Hydroxyäthyl- und Hydroxypropyl-(meth)acrylat. Beispiele für die Monomeren **A222** sind die Alkylester der (Meth)acrylsäure mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe wie Methyl-, Äthyl-, n-Butyl- und 2-Äthylhexyl(meth)acrylat, (Meth)Acrylnitril, Styrol, Vinyltoluol, Vinylester von aliphatischen Monocarbonsäuren mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen wie Vinylacetat und Vinylpropionat. Bevorzugt werden auch solche Acrylatharze, die nicht wie üblich in Lösung, sondern in einer Substanzpolymerisation hergestellt werden, wobei eine flüssige cyclische Verbindung (s. oben, **A153**) vorgelegt wird, die als Lösungsmittel bei der Polymerisationsreaktion fungiert, und die durch Ringöffnung bei der Reaktion mit einem der eingesetzten Monomeren eine copolymerisierbare Verbindung bildet. Beispiele für solche Verbindungen sind Glycidylester von in α -Stellung verzweigten aliphatischen Monocarbonsäuren, insbesondere der als Neopentansäure oder Neodecansäure kommerziell erhältlichen Säuren bzw. Säuregemische, weiter Lactone wie ϵ -Caprolacton oder δ -Valerolacton. Werden diese Glycidylester eingesetzt, so ist es erforderlich, mindestens einen zur Stoffmenge der Epoxidgruppen äquimolaren Anteil an Säuregruppen-haltigen Comonomeren, wie (Meth)Acrylsäure, bei der Polymerisation einzusetzen. Die Lactone können unter Ringöffnung sowohl mit Hydroxylgruppen-haltigen als auch mit Säuregruppen-haltigen Comonomeren

säuren oder Fettsäuregemische **A141**, wobei die letzteren durch Verseifen von Fetten in technischen Mengen zugänglich sind. Die geeigneten Fettsäuren weisen mindestens eine olefinische Doppelbindung im Molekül auf, beispielhaft werden *Ölsäure, Linol- und Linolensäure, Ricinolsäure und Elaidinsäure* sowie die genannten technischen Gemische solcher Säuren aufgezählt.

5 **[0017]** Weitere geeignete Harze **A15** sind die durch Copolymerisation von olefinisch ungesättigten Carbonsäuren **A151** und anderen Vinyl- oder Acryl-Monomeren **A152** zugänglichen sauren Acrylatharze. Die Carbonsäuren sind die bereits unter **A132** genannten, ebenso noch Vinylensäure sowie Croton- und Isocrotonsäure und die Halbesten von olefinisch ungesättigten Dicarbonsäuren wie z. B. Monomethylmaleinat und -fumarat. Geeignete Monomere **A152** sind die Alkylester von Acryl- und Methacrylsäure mit bevorzugt 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, (Meth)Acrylnitril, Hydroxyalkyl(meth)acrylate mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, Styrol, Vinyltoluol, sowie Vinylester von aliphatischen linearen und verzweigten Carbonsäuren mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, insbesondere Vinylacetat und der Vinylester eines Gemisches von verzweigten aliphatischen Carbonsäuren mit im Mittel 9 bis 11 Kohlenstoffatomen. Vorteilhaft ist auch die Copolymerisation der unter **A151** und **A152** genannten Monomeren in Gegenwart von solchen Verbindungen **A153**, die mit den ungesättigten Carbonsäuren unter Addition und Bildung einer Carboxyl- oder Hydroxyl-funktionellen copolymerisierbaren Verbindung reagieren. Derartige Verbindungen sind beispielsweise Lactone **A1531**, die mit den Carbonsäuren **A151** unter Ringöffnung zu einer Carboxyl-funktionellen ungesättigten Verbindung reagieren, und Epoxide **A1532**, insbesondere Glycidylester von in α -Stellung verzweigten gesättigten aliphatischen Säuren mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie der Neodecansäure oder der Neopentansäure, die unter Addition mit der Säure **A151** zu einer copolymerisierbaren Verbindung mit einer Hydroxylgruppe reagieren. Dabei sind die Stoffmengen der eingesetzten Verbindungen so zu bemessen, daß die geforderte Säurezahl erreicht wird. Legt man diese Verbindung **A153** vor und führt die Polymerisation so durch, daß diese Verbindung als (alleiniges) Lösungsmittel verwendet wird, so erhält man lösungsmittelfreie Acrylatharze.

25 **[0018]** Als Hydroxylgruppen-haltige Harze **A2** sind insbesondere Polyester **A21**, Acrylatharze **A22**, Polyurethanharze **A23** sowie Epoxidharze **A24** geeignet. Die Hydroxylzahl der Harze **A2** beträgt im allgemeinen ca. 50 bis 500 mg/g, vorzugsweise ca. 60 bis 350 mg/g, und besonders bevorzugt 70 bis 300 mg/g. Ihr Staudinger-Index, gemessen bei 20 °C in Dimethylformamid als Lösungsmittel, beträgt bevorzugt 8 bis 13 cm³/g, insbesondere 9,5 bis 12 cm³/g.

[0019] Die Polyester **A21** werden wie die Komponente **A11** durch Polykondensation hergestellt; lediglich ist hier Art und Menge der Edukte so zu wählen, daß ein Überschuß an Hydroxylgruppen gegenüber den Säuregruppen besteht, wobei das Kondensationsprodukt die oben angegebene Hydroxylzahl aufweisen muß. Dies kann erreicht werden, indem mehrwertige Alkohole mit im Mittel mindestens zwei, bevorzugt mindestens 2,1 Hydroxylgruppen pro Molekül, mit Dicarbonsäuren oder einem Gemisch von Poly- und Monocarbonsäuren mit im Mittel maximal zwei, bevorzugt 1,5 bis 1,95 Säuregruppen pro Molekül eingesetzt werden. Eine andere Möglichkeit ist, eine entsprechenden Überschuß an Hydroxylkomponenten (Polyolen) **A211** gegenüber den Säuren **A212** einzusetzen. Die Polyole **A211** und die mehrfunktionellen Säuren **A212**, die in der Polykondensationsreaktion zu den Hydroxylgruppen-haltigen Polyestern **A21** umgesetzt werden, werden aus den gleichen Gruppen wie die Polyole **A111** und die Säuren **A112** ausgewählt. Es ist hier ebenso möglich, einen Teil der Polyole und Säuren durch Hydroxysäuren entsprechend **A113** zu ersetzen. Es wird dabei angestrebt, daß die Säurezahl der Komponente **A2** nicht über 20 mg/g, bevorzugt unter 18 mg/g, liegt. Die Säurezahl läßt sich beispielsweise dadurch herabsetzen, daß der fertig kondensierte Polyester **A21** mit einer geringen Menge einwertiger aliphatischer Alkohole **A114** unter Veresterungsbedingungen nachreagiert wird. Dabei ist die Menge an Alkoholen **A114** so zu bemessen, daß zwar die Säurezahl unter den Grenzwert abgesenkt wird, jedoch der Staudinger-Index nicht über die genannte untere Grenze absinkt. Geeignete aliphatische Alkohole sind beispielsweise n-Hexanol, 2-Äthylhexanol, Isodecylalkohol und Tridecylalkohol.

45 **[0020]** Die Hydroxylgruppen-haltigen Acrylatharze **A22** sind zugänglich durch üblicherweise radikalisch initiierte Copolymerisation von Hydroxylgruppen-haltigen Acrylmonomeren **A221** mit anderen Vinyl- oder Acrylmonomeren **A222** ohne solche Funktionalität. Beispiele für die Monomeren **A221** sind Ester der Acryl- und Methacrylsäure mit aliphatischen Polyolen, insbesondere Diolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Hydroxyäthyl- und Hydroxypropyl-(meth)acrylat. Beispiele für die Monomeren **A222** sind die Alkylester der (Meth)acrylsäure mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe wie Methyl-, Äthyl-, n-Butyl- und 2-Äthylhexyl(meth)acrylat, (Meth)Acrylnitril, Styrol, Vinyltoluol, Vinylester von aliphatischen Monocarbonsäuren mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen wie Vinylacetat und Vinylpropionat. Bevorzugt werden auch solche Acrylatharze, die nicht wie üblich in Lösung, sondern in einer Substanzpolymerisation hergestellt werden, wobei eine flüssige cyclische Verbindung (s. oben, **A153**) vorgelegt wird, die als Lösungsmittel bei der Polymerisationsreaktion fungiert, und die durch Ringöffnung bei der Reaktion mit einem der eingesetzten Monomeren eine copolymerisierbare Verbindung bildet. Beispiele für solche Verbindungen sind Glycidylester von in α -Stellung verzweigten aliphatischen Monocarbonsäuren, insbesondere der als Neopentansäure oder Neodecansäure kommerziell erhältlichen Säuren bzw. Säuregemische, weiter Lactone wie ϵ -Caprolacton oder δ -Valerolacton. Werden diese Glycidylester eingesetzt, so ist es erforderlich, mindestens einen zur Stoffmenge der Epoxidgruppen äquimolaren Anteil an Säuregruppen-haltigen Comonomeren, wie (Meth)Acrylsäure, bei der Polymerisation einzusetzen. Die Lactone können unter Ringöffnung sowohl mit Hydroxylgruppen-haltigen als auch mit Säuregruppen-haltigen Comonomeren

eingesetzt werden.

[0021] Hydroxylgruppen-haltige Polyurethanharze **A23** sind in bekannter Weise zugänglich durch Addition von oligomeren oder polymeren Polyolen **A231**, ausgewählt aus Polyesterpolyolen, Polyätherpolyolen, Polycarbonatpolyolen und Polyolefinpolyolen, gegebenenfalls niedermolekularen aliphatischen Diolen oder Polyolen **A233** mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Äthylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Di- und Tri-Äthylen- bzw. Propylenglykol, Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, und multifunktionellen Isocyanaten **A232**, wobei die letzteren in stöchiometrischem Unterschuß eingesetzt werden, derart daß die Anzahl der Hydroxylgruppen in der Reaktionsmischung größer ist als die der Isocyanatgruppen. Geeignete Polyole sind insbesondere oligomere und polymere Dihydroxyverbindungen mit einer zahlenmittleren molaren Masse M_n von ca. 200 bis 10000 g/mol. Durch Polyaddition mit multifunktionellen, insbesondere difunktionellen Isocyanaten werden sie bis zu dem angestrebten Wert für den Staudinger-Index von mindestens 8 cm³/g, vorzugsweise mindestens 9,5 cm³/g aufgebaut.

[0022] Epoxidharze **A24**, die durch Reaktion von Epichlorhydrin mit aliphatischen oder aromatischen Diolen oder Polyolen, insbesondere Bisphenol A, Bisphenol F, Resorcin, Novolaken oder oligomeren Polyoxyalkylenglykolen mit 2 bis 4, bevorzugt 3 Kohlenstoffatomen in der Alkylengruppe, zugänglich sind, weisen je eingesetztem Epichlorhydrin-Molekül mindestens eine Hydroxylgruppe auf. Anstelle der Reaktion von Epichlorhydrin mit Diolen lassen sich die geeigneten Epoxidharze auch durch die sogenannte Advancement-Reaktion aus Diglycidyläthern von Diolen (wie den oben genannten) oder Diglycidylestern von zweibasigen organischen Säuren mit den genannten Diolen herstellen. Alle bekannten Epoxidharze lassen sich hier einsetzen, soweit sie der Bedingung für die Hydroxylzahl genügen.

[0023] Die Härter **C** enthalten eine Kombination von wasserunlöslichen blockierten Isocyanaten **C1** und hydrophilen blockierten Isocyanaten **C2**. Bevorzugt beträgt der Massenanteil der Komponente **C1** 20 bis 90 %, besonders bevorzugt 25 bis 70 %, bezogen auf die gesamte Masse des Härters. Der Massenanteil des hydrophilen blockierten Isocyanats **C2** beträgt bevorzugt 10 bis 80 %, insbesondere 15 bis 45 %.

[0024] Die blockierten Isocyanate **C1** sind zugänglich durch Umsetzung von multifunktionellen aromatischen, aliphatischen oder gemischt aromatisch-aliphatischen Isocyanaten mit als Blockierungsmittel bezeichneten gegenüber Isocyanat reaktiven und monofunktionellen Verbindungen, wobei diese Reaktionsprodukte bei erhöhter Temperatur, d. i. oberhalb von 120 °C, bevorzugt bereits oberhalb von 100 °C, und in bestimmten Fällen bereits ab 80 °C wieder in ihre Edukte, Isocyanat und Blockierungsmittel, gespalten werden. Beim Härtungsvorgang wird das Blockierungsmittel frei und kann aus dem noch unvollständig gehärteten Lackfilm entweichen. Bevorzugt werden blockierte Isocyanate, die in bekannter Weise zugänglich sind aus Diisocyanaten wie Toluylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Bis(4-isocyanatophenyl)methan, 1,6-Diisocyanatohexan, Tetramethylxylendiisocyanat sowie den aus diesen gebildeten Allophanaten, Biureten oder Uretidionen, und üblichen Blockierungsmitteln. Dies sind beispielsweise lineare oder verzweigte aliphatische Alkohole mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2-Äthylhexanol; Phenole wie Phenol selbst; Glykol-Monoester, wobei die Glykole monomere oder oligomere Alkylenglykole wie Glykol selbst, 1,2- und 1,3-Propanediol, 1,4-Butandiol, Di- und Triäthylenglykol, Di- und Tripropylenglykol sein können, und die Säure ausgewählt ist aus aliphatischen Monocarbonsäuren mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Essigsäure; Glykolmonoäther, wobei die Glykole den oben genannten entsprechen und die Verätherungskomponente ausgewählt ist aus den aliphatischen niederen Alkoholen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Butylglykol; oder Ketoxime von aliphatischen Ketonen mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Butanonoxim. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von 3,5-Dimethylpyrazol als Blockierungsmittel, da es nicht toxisch ist und auch bei Temperaturen von 180 °C und darüber nicht vergilbt. Die Blockierungsmittel werden in üblicher Weise so gewählt, daß die Abspaltungstemperatur zwischen 80 und 180 °C liegt. Besonders bevorzugt werden blockierte Isocyanate auf Basis von Isophorondiisocyanat und 1,6-Diisocyanatohexan.

[0025] Die hydrophilen blockierten Isocyanate **C2**, die in untergeordneter Menge eingesetzt werden können, sind unter anderem aus den folgenden Dokumenten bekannt:

[0026] In der EP-A 0 424 697 werden hydrophile blockierte Isocyanate beschrieben, die durch Reaktion aus einem Carboxylgruppen-haltigen Polyätherpolyol, einem Diisocyanat und einem Blockierungsmittel zugänglich sind. Diese Isocyanate werden zur Imprägnierung von Fasern und anschließende Herstellung von flächigen Gebilden hieraus eingesetzt.

[0027] In der EP-A 0 524 511 ist ein Verfahren beschrieben, wäßrige Dispersionen von blockierten Isocyanaten herzustellen, indem durch kationische, anionische oder nichtionische Strukturen hydrophilisierte Isocyanate in wäßriger Dispersion mit Blockierungsmitteln umgesetzt werden.

[0028] In der EP-A 0 576 952 werden wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare Gemische blockierter Isocyanate beschrieben, die erhalten werden durch Umsetzung von Diisocyanaten, einem monofunktionellen Blockierungsmittel für Isocyanate, einer Hydroxycarbonsäure, einer Polyolkomponente bestehend aus einem zwei- bis sechswertigen Alkohol mit einer molaren Masse von 62 bis 182 g/mol, und einer Polyesterdiol-Komponente mit einer molaren Masse von 350 bis 950 g/mol.

[0029] In der EP-A 0 012 348 wird ein Verfahren zur Herstellung von wasserdispergierbaren oder wasserlöslichen blockierten Polyisocyanaten beschrieben, wobei ein zumindest zur Hälfte blockiertes multifunktionelles Isocyanat mit

EP 1 110 987 A1

aufgeheizt. Das vorhandene Lösungsmittel wurde durch Destillation unter vermindertem Druck weitgehend entfernt. Die Temperatur von 150 °C wurde gehalten, bis ein Säurezahlwert von 35 bis 40 mg/g und eine Viskosität von 600 mPa·s erreicht war (gemessen nach DIN EN ISO 3219 bei 23 °C an einer Lösung von 45 g Harz in 100 g Lösung in Butylglykol). Nach Kühlen auf 100 °C wurden dem Ansatz 25 g der Komponente A (wasserunlöslicher Härter) zuge-
 5 mischt. Anschließend wurde mit Dimethyläthanolamin neutralisiert und mit VE-Wasser auf einen Festkörper-Massen-
 anteil von 35 % verdünnt.

7 Herstellung des Bindemittels 2

10 [0049] 70 g der Komponente E (PHES2) und 30 g der Komponente D (PCLM) wurden gemischt. Bei einer Reakti-
 onstemperatur von 100 °C wurde kondensiert, bis ein Säurezahlwert von 65 bis 70 mg/g erreicht war, die Viskosität
 (gemessen an einer Lösung von 40 g Harz in 100 g Lösung in Butylglykol nach DIN EN ISO 3219 bei 23 °C) betrug
 450 mPa·s. Anschließend wurden 33 g der Komponente A (wasserunlöslicher Härter) zugemischt. Nach erfolgter Ho-
 15 mogenisierung wurde mit Dimethyläthanolamin neutralisiert und mit VE-Wasser auf einen Festkörper-Massenanteil
 von 40 % eingestellt.

Prüfung der erfindungsgemäßen Bindemittel als Automobilfüller

[0050] Die Bindemittel entsprechend den Beispielen 1 bis 2 wurden als Automobilfüller formuliert.

20 [0051] Die Zusammensetzung ist nachstehender Tabelle 1 zu entnehmen:

Tabelle 1 (Masse in g)

	Füller 1	Füller 2
25 BM 1 gemäß Beispiel 6	242,9	-
BM 2 gemäß Beispiel 7	-	200
Hydrophil mod. blockiertes Isocyanat *	16,7	33,3
Wasserverdünnbares Aminoplastharz +	5,3	-
30 Titandioxid (Rutil)	50	50
Bariumsulfat	40	40
Mikrotalkum	10	10
35 Rußpigment	0,2	0,2
deionisiertes Wasser	35	67

*: hydrophiles aliphatisches Polyisocyanat auf Basis von Hexamethyldiisocyanat (@Bayhydur 3100), mit VE-Wasser auf einen Festkörper-Mas-
 senanteil von 60 % verdünnt

40 +: mit Methanol teilveräthertes Melaminharz mit einem Polymerisationsgrad von ca. 2,3, wäßrige Lösung mit einem Festkörper-Massenanteil von
 95 %

[0052] Die Lacke wiesen einen Festkörper-Massenanteil von ca. 50 %, einen pH-Wert von ca. 8,0 (eingestellt mittels
 Dimethyläthanolamin) und eine Viskosität von ca. 120 mPa·s bei 20 °C auf. Die Füller wurden mittels einer Druckluft-
 45 pistole auf ein mit einer kathodisch abgeschiedenen Elektrotauchgrundierung (ca. 20 µm) beschichtetes, zinkphos-
 phatiertes Stahlblech appliziert. Die Härtung der Füller erfolgte im Umluftofen, 20 Minuten bei 130 °C bzw. 150 °C bzw.
 190 °C. In allen Fällen wurde eine Trockenfilmstärke von 35 ± 2 µm erreicht. Auf die Füllerschicht wurde ein handels-
 üblicher Alkydharz-Automobildecklack aufgebracht, welcher 30 Minuten bei 135 °C gehärtet wurde (Trockenfilm 35 ±
 2 µm). Die Beständigkeitseigenschaften der Filme (Lösungsmittel-, Wasserfestigkeit) sowie die mechanischen Werte
 entsprachen bei allen Beschichtungen den Praxisanforderungen. Die Steinschlagfestigkeit wurde mit dem Steinschlag-
 50 Prüfgerät nach VDA (Fa. Erichsen, Modell 508) bei + 20 °C mit 1 kg Stahlschrot (kantig, 4 bis 5 mm mittlerer Durch-
 messer, Beschuß mit Druckluft 0,3 MPa (3 bar)) geprüft. Dabei wurden die Decklackhaftung (0 = kein Abplatzen des
 Decklacks von Füller, 10 = keine Haftung zwischen Decklack und Füller) sowie die Anzahl der Durchschläge (0 = kein
 Durchschlag, 10 = sehr viele Durchschläge) in der üblichen Weise bewertet. Weiter wurde mit dem Steinschlagsimu-
 55 lationsgerät "SPLITT" (= Single Projectile Launching Impact-Tester) geprüft. Die letztere Methode ist in der Zeitschrift
 Farbe und Lack, Heft 8, Seite 646 bis 653 (1984), ausführlich beschrieben. Dabei betrug die Einbrenntemperatur für
 den Füller 160 °C, der Aufprallwinkel 5° und der Kugeldurchmesser 2 mm bei einer Masse von 0,5 g. Die Aufprallge-
 schwindigkeit wurde mit 180 km/h gewählt. Die Prüflinge wurden bei +20 °C und bei -20 °C getestet. Angegeben ist
 in der Tabelle 2 die (weitgehend kreisrunde) Schadensfläche in mm² und die an der Schadensstelle freiliegende Schicht

EP 1 110 987 A1

(Blech - B, Grundierung - G, Füller - F).

[0053] Zur Bestimmung des Glanzes wurden die Lacke gemäß der Tabelle 1 mit einem Aufziehwürfel (Spaltweite 150 µm) auf einer Glasplatte aufgezogen und nach Ablüften bei Raumtemperatur (10 Minuten) bei 170 °C in einem Umluftofen gehärtet. Der Glanz wurde an diesen Platten gemäß der DIN 67 530 bei einem Winkel von 20° bestimmt.

[0054] Die Prüfergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Automobilfüller auf Basis von den Bindemitteln	BM 1	BM 2	Vergleich: Bsp. 4 aus EP-B 0 594 685	Vergleich: Bsp. 2 aus EP-B 0 548 873
VDA-Steinschlagtest				
Decklackhaftung	2	1	3	2 bis 3
Durchschläge	2	2	3	2 bis 3
"SPLITT" bei + 20°C	3 bis 4 / G/F	3 bis 4 / G	10 / B/G	6 / G/F
"SPLITT" bei -20°C	4 bis 6 / B/G	2 bis 4 / G	12 / B/G	6 / G/F
Glanz in %	56	60	55	50

[0055] Man erkennt, daß in beiden unterschiedlichen Tests die Steinschlagresistenz der erfindungsgemäßen Füller deutlich besser als die der Vergleichsfüller ist. Auch der Glanz ist bei dem erfindungsgemäßen Füller erheblich größer. Diese Verbesserung macht sich auch durch die darüberliegende Decklackschicht bemerkbar.

Patentansprüche

1. Wäßriges Beschichtungsmittel, enthaltend

- ein Kondensationsprodukt **A** aus einem Carboxylgruppen aufweisenden Harz **A1** und einem Hydroxylgruppen aufweisenden Harz **A2**, und
- einen erst bei erhöhter Temperatur von mindestens 80 °C wirksam werdenden Härter **C**, dadurch gekennzeichnet, daß der Härter eine Mischung eines wasserunlöslichen blockierten Isocyanats **C1** und eines hydrophil modifizierten blockierten Isocyanats **C2** enthält.

2. Wäßriges Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kondensationsprodukt **A** eine Säurezahl von 25 bis 75 mg/g aufweist.

3. Wäßriges Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente **A1** eine Säurezahl von 100 bis 230 mg/g aufweist.

4. Wäßriges Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente **A2** eine Hydroxylzahl von 50 bis 500 mg/g aufweist.

5. Wäßriges Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Härter **C** eine Mischung aus Massenanteilen von 95 bis 50 % eines wasserunlöslichen blockierten multifunktionellen Isocyanats und 5 bis 50 % eines hydrophilen blockierten Isocyanats ist.

6. Wäßriges Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Härter **C** zusätzlich einen Massenanteil von bis zu 20 % eines wasser verdünnbaren Aminoplastharzes **C3** enthält, und wobei der Massenanteil an wasserlöslichen oder wasser verdünnbaren Härtern **C2** und **C3** zusammen weniger als 50 % der Summe der Massen aller Härter **C1**, **C2** und **C3** ist.

7. Wäßriges Beschichtungsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Härter **C** einen Massenanteil von 2 bis weniger als 15 % eines wasser verdünnbaren Aminoplastharzes **C3** und einen Massenanteil über 35 bis 48 % eines hydrophilen blockierten Isocyanats **C2** enthält.

8. Wäßriges Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Carboxylgruppen der Harze **A** zu 60 bis 95 % neutralisiert sind.

EP 1 110 987 A1

9. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Beschichtungsmitteln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß aus den Carboxylgruppen aufweisenden Harzen **A1** und den Hydroxylgruppen aufweisenden Harzen **A2** unter Polykondensationsbedingungen ein Harz **A** hergestellt wird, dessen verbliebene Carboxylgruppen zu 60 bis 95 % neutralisiert werden, das neutralisierte Harz **A** in Wasser dispergiert wird, und die wäßrige Dispersion vor der Applikation mit dem Härter **C** vermischt wird.

10. Verwendung von wäßrigen Beschichtungsmitteln nach Anspruch 1 zur Herstellung von Füllerschichten auf metallischen Substraten.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 12 7740

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D,A	US 5 494 956 A (DWORAK GERT ET AL) 27. Februar 1996 (1996-02-27) * Spalte 1, Zeile 34 - Spalte 2, Zeile 14 * * Spalte 3, Zeile 46 - Spalte 4, Zeile 2 * * Beispiel 1; Tabellen 1,2 *	1,3,8,10	C08G18/80 C08G18/08 C08G18/42 C09D175/04
D,A	US 5 521 247 A (DOEBLER KLAUS ET AL) 28. Mai 1996 (1996-05-28) * Spalte 1, Zeile 65 - Spalte 4, Zeile 52 * * Beispiel 1 *	1,3,6,9,10	
A	EP 0 942 023 A (BAYER AG) 15. September 1999 (1999-09-15) * Seite 2, Zeile 23 - Zeile 47 * * Beispiele 1,3 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C08G C09D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 29. März 2001	Prüfer Neugebauer, U
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03 82 (P4C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 12 7740

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

29-03-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5494956 A	27-02-1996	AT 396245 B	26-07-1993
		AT 140091 A	15-11-1992
		WO 9301245 A	21-01-1993
		AT 118805 T	15-03-1995
		AU 2275592 A	11-02-1993
		BR 9206263 A	12-12-1995
		CA 2111087 A	21-01-1993
		CZ 281901 B	12-03-1997
		CZ 9400023 A	13-04-1994
		DE 59201473 D	30-03-1995
		EP 0594685 A	04-05-1994
		ES 2070642 T	01-06-1995
		JP 6509126 T	13-10-1994
		KR 161545 B	15-01-1999
		MX 9204095 A	01-02-1993
		PL 169020 B	31-05-1996
		PT 100642 A, B	30-09-1993
		RU 2124540 C	10-01-1999
		SK 4194 A	10-08-1994
US 5521247 A	28-05-1996	DE 4142816 C	04-03-1993
		AT 120774 T	15-04-1995
		BR 9205130 A	29-06-1993
		CA 2086156 A	24-06-1993
		CN 1073703 A, B	30-06-1993
		DE 59201842 D	11-05-1995
		EP 0548873 A	30-06-1993
		ES 2073851 T	16-08-1995
		JP 5263042 A	12-10-1993
		KR 191154 B	15-06-1999
		MX 9207505 A	01-08-1993
		TR 26600 A	15-03-1995
EP 0942023 A	15-09-1999	DE 19810660 A	16-09-1999
		AU 2038499 A	23-09-1999
		BR 9902445 A	21-03-2000
		CZ 9900862 A	15-09-1999
		JP 2000026570 A	25-01-2000
		PL 331876 A	13-09-1999

EPO FORM P4401

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82